

特別講演

□学術功績賞受賞記念

鉄鉱石の還元と新鉄源製造における反応機構と反応速度

Mechanisms and Kinetics of the Reactions in the Reduction of Iron Ore and the Production of Alternative Iron Sources

井口義章
Yoshiaki Iguchi

名古屋工業大学 つくり領域 教授

1 はじめに

平成15年3月27日の総会におきまして、栄誉ある学術功績賞をいただきましたことについて、筆者に活動の場を与えて下さいました日本鉄鋼協会と会員の皆様に、心より感謝申し上げます。受賞に際しまして、筆者が研究を始めてから今日まで、筆者にとって印象深い事柄を述べさせていただきます。

筆者が大学院において研究を始めた頃、BogdandyとEngellによる“Die Reduktion der Eisenerze”¹⁾が出版され、ドイツ語に苦勞しながらも、そのしっかりとした基礎研究に感服しながら学んだ。一方、当時名古屋大学において鞭巖教授の研究室で行われていた反応工学的手法による製鉄プロセスの研究では、計算ではあるが高炉、転炉などのプロセス全体を取り扱っていた。自分がやっている研究がこれら二つの間にあって、鉄をつくる実プロセスに多少なりとも役に立つのだろうか、基礎研究と言いながらあのWagner, Engell, Grabkeらの研究と比べて基礎研究と言えるのだろうか、という不安をいつも感じていた。それは今も変わらない。

2 鉄鉱石のガス還元における表面・界面現象

鉄表面における硫黄・酸素などの偏析・吸着とその表面における化学反応の速度との関係については、優れた研究^{2,3)}がある。また、アルミナ等の酸化物についても同様に表面偏析現象が知られている⁴⁾。しかし、鉄鉱石還元の研究は多いが、酸化鉄還元を現象を表・界面現象の観点から見た研究はまったく見当たらなかった。

たまたま、学内のAuger電子標準スペクトルの絶対測定用装置⁵⁾を完成した後藤教授と知己であったことから、筆者は1000℃まで昇温できるFig.1に示すホットステージを自作

して、高真空中で高温に加熱したウスタイト表面をAuger分析した^{6,7)}。その結果、CaOが単分子層としてウスタイト表面において強い偏析傾向を示すことを見出した。結果の一例をFig.2に示す。さらに、驚くべきことには、CaOを固溶したウスタイトから過飽和になって析出した角柱状金属鉄の表面にCaとOがCaO単分子層として存在していることを発見した⁸⁾。この金属鉄表面での単分子層CaOの存在は、CaOが金属鉄に固溶しないのであるから、表面偏析でなくて隣接するウスタイトからの表面吸着であろう。この現象から、CaO固溶ウスタイトとその還元で生成した鉄核表面にCaOが同様に偏析・吸着していることが推定される。硫黄が鉄表面での浸炭・脱炭、窒化・脱窒の化学反応速度に非常に大きな影響を及ぼすのと同様に、ウスタイトの還元速度にCaOの偏析・吸着が非常に大きな影響を及ぼすことが推定される。特に、ウスタイトの還元においては、反応生成物の一つが固体の金属鉄であり、その金属鉄の性状、すなわち多孔質、緻密質など、を決定する主要因となることが推定される。CaO固溶ウスタイトからは多孔質な鉄が生成され、還

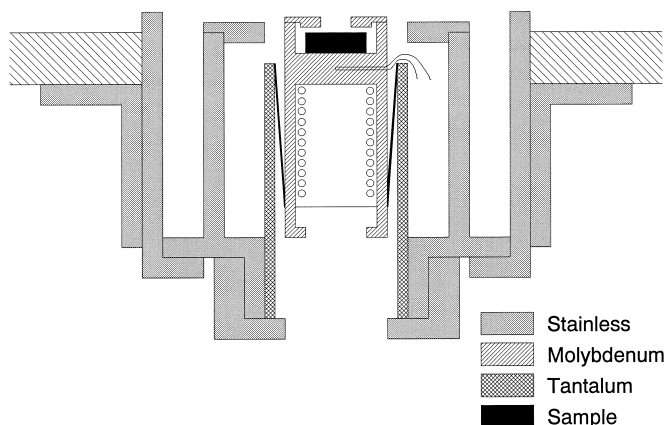


Fig. 1 Schematic diagram of the specially designed hot stage for the surface analysis by Auger electron spectroscopy

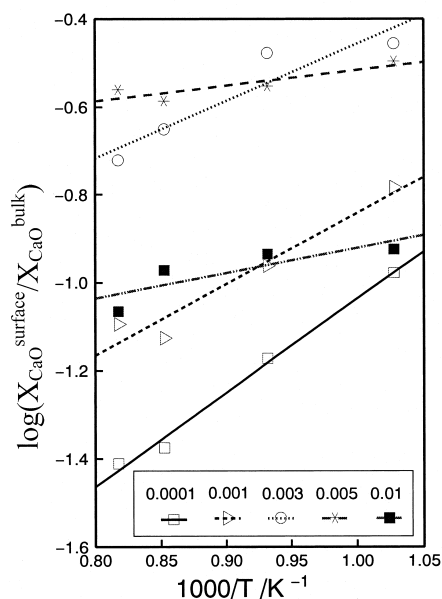


Fig. 2 Temperature dependence of the ratio of the molar fraction of CaO on the surface to the molar fraction in the bulk, $X_{\text{CaO}}^{\text{surface}}/X_{\text{CaO}}^{\text{bulk}}$, for wustite containing 0.01 to 1.0 molar percent CaO

元ガスとウスタイトの接触が維持されることが、速い還元速度をもたらす。

CaOの表面偏析と吸着を確認したときに、他の共存酸化物は表面偏析しないのだろうかという当然の興味を持って調べた。その結果、MgO、SiO₂、Al₂O₃のいずれも表面偏析しないことが確認できた。従来の酸化物中固溶酸化物の表面偏析の理論によれば、表面偏析のおもな駆動力は、バルク金属酸化物イオンよりも大きい置換金属イオンの表面偏析による歪エネルギーの緩和である。表面偏析によって、配置エントロピーは減少するが、自由エネルギーが減少する。製鉄原料中脈石・灰分、高炉中蓄積循環元素の金属イオンのウスタイト中と同じ配位数6のイオン半径をみると、Mg²⁺、Si⁴⁺、Al³⁺はいずれもFe²⁺、Fe³⁺より小さく、表面偏析の駆動力が働かないが、Ca²⁺、Na⁺、K⁺はそれらより大きく、表面偏析の可能性がある。Na⁺、K⁺は、Auger電子の照射によって拡散散逸するため、正確な表面濃度測定はできなかったが、Na⁺の顕著なウスタイト表面偏析は、加熱試料を乗せたホットステージを移動させることによって、筆者自身が確認した。

また、硫黄活量が1未満でFeSを生成しないH₂-H₂S混合ガス中で焼鈍したウスタイト表面に、硫黄がわずかではあるが存在することが確認されている⁹⁾。硫黄が金属鉄表面に偏析、吸着することはよく知られた事実であり、還元ガス中にH₂SあるいはCOS、また硫黄含有量の大きい鉄鉱石が一部でも存在すれば、鉄表面に硫黄が吸着する。

上述した表面偏析する金属酸化物は、ウスタイトのガス還

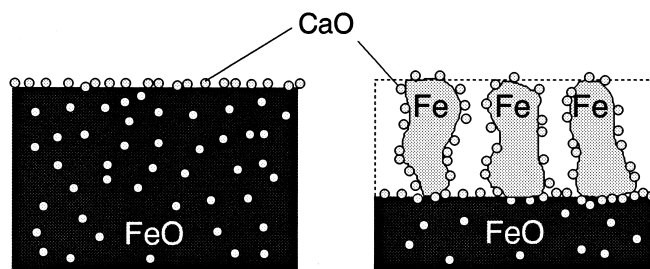


Fig. 3 Schematic surface segregation of CaO on the surface of wustite containing it and surface adsorption of CaO on the surface of iron nuclei formed in its reduction

元を促進することが指摘されている¹⁰⁾のもであり、表面偏析とウスタイトのガス還元速度の関係が当然ながら、示唆される。筆者は、ウスタイトにおける表面偏析と還元の促進との関係をFig. 3のように推測している。上述の表面偏析酸化物はウスタイトから生成した鉄核表面に拡散吸着するのみならず、鉄表面への強い吸着駆動力が働いて、ウスタイトと鉄核の界面にも偏析すると推定される。これを示唆する現象として、CaOを固溶したウスタイトからの生成鉄、純粋なウスタイトからH₂-H₂S混合ガス中で還元されて生成した鉄は、界面での結合力が弱く、簡単にウスタイトから剥ぎ取ることができる。このように、界面にも偏析した鉄核ではウスタイトと鉄核の結合が弱いために、還元で生成したFe原子が界面を拡散して移動することができると推定される。このような条件では、その鉄核が根元成長することができ、ウスタイトと還元ガスの接触が維持される。それによって、還元生成物の鉄層によって、還元反応が妨げられることなく、ウスタイトの速い還元速度が維持される。また、鉄核が根元成長するということは、繊維状鉄の生成の可能性があることを意味する。還元ガス中での硫黄の存在、CaO固溶ウスタイトの組み合わせは、繊維状鉄生成が起りやすいことが報告されている¹⁰⁾。

3 還元鉄のCO-CO₂-H₂-H₂O-H₂S混合ガスとの反応による炭化鉄の生成速度

炭化鉄に対する興味はNucor社がTrinidadでの製造を発表してからである。日本においてもいくつかの研究報告¹¹⁻¹³⁾がなされている。筆者も、炭化鉄生成反応の機構と速度論について研究した。

炭化鉄生成反応ガスにH₂Sを適当量混合することによって、炭化鉄を安定に製造できることを林ら¹²⁾が見出した。この硫黄の表面活性な特性を利用する炭化鉄製造プロセスで、通常鉄鉱石あるいは予備還元鉄鉱石をH₂S含有高炭素ポテンシャルガスと反応させるが、予備還元で高率まで還元しておけば、炭化鉄生成段階で必要な硫黄活量を下げることが

できるし、さらに完全に還元しておけば、重量法で炭化鉄生成速度を測定することができる¹³⁾。これに気がついて、重量増加と Mössbauer で分析した炭化鉄生成量が一致していることを確認してから、還元鉄からの炭化鉄生成速度論を研究した¹⁴⁻¹⁶⁾。

3.1 還元鉄からの炭化鉄生成速度の定量化

試料量、ガス流量などを変化させていろいろな条件で炭化鉄生成速度を測定して、還元鉄の気孔表面における浸炭反応が炭化鉄生成速度を律速していることを確認した^{14,15)}。すなわち、炭化速度 df_θ/dt は、炭化率 f_θ 、反応ガスの分圧、温度の関数である。まず、部分炭化した還元鉄粒子の断面を観察すると、残留還元鉄の気孔表面積と $1-f_\theta$ が比例関係にあることが分かり、次式を予見した。

$$df_\theta/dt = g(p_i, T)(1-f_\theta) \dots\dots\dots (1)$$

$t=0$ で $f_\theta=0$ の初期条件で積分して、次式が導かれる。

$$-\ln(1-f_\theta) = g(p_i, T)t \dots\dots\dots (2)$$

この積分一次反応速度式を適用すると、Fig. 4 に示すように、よく当てはまった。こうして、浸炭反応速度 $g(p_i, T)$ を求めることができた。一方、鉄の浸炭反応速度については 1975 年あたりから多くの研究が報告されている¹⁷⁾。しかしよくみると浸炭の初期速度とガス組成の関係が定量的に考察されている程度である。本研究の炭化鉄生成では、セメンタイトで飽和していて、なおかつ $\text{FeS} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$ 平衡基準硫黄活量 $a_s = (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}) / (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2})_{\text{eq}} = 0.3 \sim 0.7$ の硫黄が吸着した鉄表面での浸炭反応を取り扱っている^{14,15)}。このようにして、炭化鉄生成速度論であると同時に浸炭反応速度の研究にもなった。

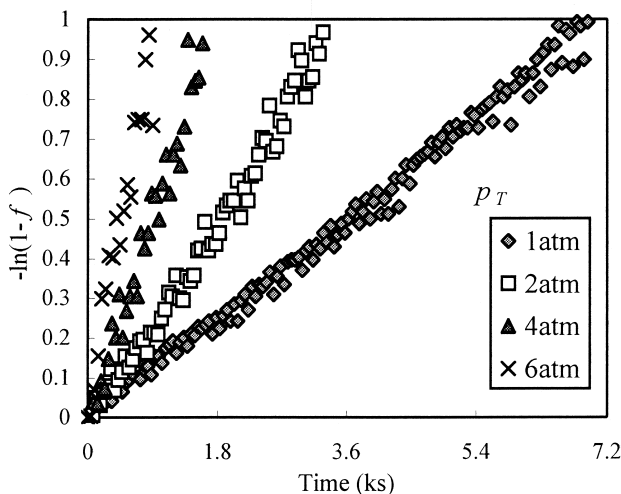
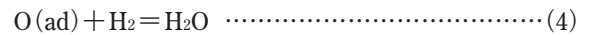
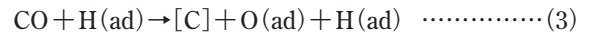


Fig. 4 Typical rate analysis for the iron carbide formation curves from reduced iron in CO-H₂-H₂S mixtures by the integrated rate equation of the first-order reaction

3.2 浸炭の反応機構と炭化速度式

上述のように、炭化速度を定量的に扱うことができるようになったので、700℃における炭化速度の測定で、ガス組成依存性を調べた。その結果は、Fig. 5 に示すように実に特徴のある結果であり、 $a_s=0.5$ 一定として、%CO の増大とともに $g(p_i, T)$ が増大するが、80%CO-H₂-H₂S あたりのガス組成で最大となり、それ以上に %CO が増大しても、すなわち p_{CO} が増加しても、かえって $g(p_i, T)$ が減少する結果となった。

つぎに、浸炭反応機構を解明するには、 $g(p_i, T)$ の全圧依存性を調べるのが決定的に重要であると考え、ガス組成を例えば 80%CO-H₂-H₂S 混合ガス $a_s=0.5$ と一定にして、全圧 p_T を変化させて炭化率曲線を測定し、それから浸炭速度 $g(p_i, T)$ を求め、その全圧依存性を調べた。ここで、困ったことが起こってしまったのだが、2000 年頃までの 700℃における研究では、 $g(p_i, T)$ が 80%CO-H₂-H₂S の組成では p_T の 1.5 乗に比例する結果となった。そこで、浸炭反応機構として (3), (4) 式を提案した¹⁴⁾。



すなわち、OH ラジカルが生成されることによって、浸炭反応が促進されると考えた。しかし、その後さらに詳細に検討していくと、80%CO-H₂-H₂S の組成では p_T の 1.5 乗に比例したものが、40%CO-H₂-H₂S の組成では 1.3 乗、と 1 乗より大きいが %CO の減少とともに 1 に向かって小さくなることが分かった。その結果を Fig. 6 に示す。

しかし、その後さらに実験を続けていくと、ガス組成、温

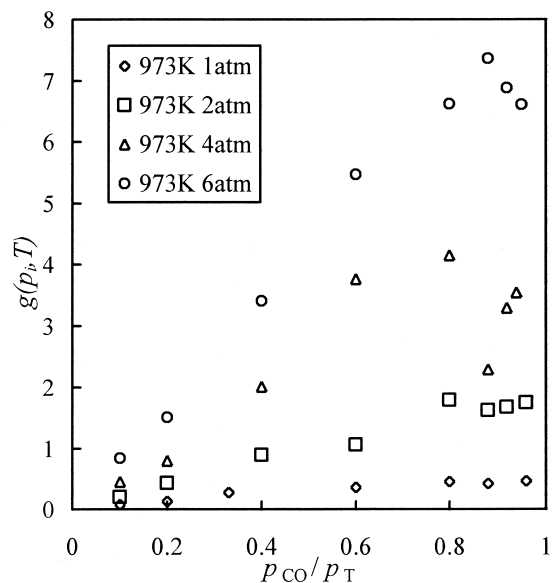


Fig. 5 Variation of the carburization rate, $g(p_i, T)$, during the iron carbide formation from reduced iron in CO-H₂-H₂S mixtures with the composition of the reaction gas

度に依らずほぼ1.0乗に比例する結果となった。結果をFig. 7に示す。この理由がなかなか分からなかったが、以前の研究¹⁴⁾では鉄鉱石の還元段階で還元時間がやや不足であったことによると推定される。還元時に若干といえども未還元酸素が残っていると、炭化時にわずかではあるが鉄の炭化と並行して還元が進行し、見掛け上炭化速度が遅くなる。全圧の増大とともに、未還元酸素量が減少するので、見掛け上全圧依存性が大きくなる。これを解決してようやく、論文としてまとめることができた。なお、流動層による炭化鉄生成では固体試料の組成から炭化率 f_θ を決定するが、その結果も p_T の1.0乗に比例した。全圧 p_T の1.0乗に比例するのであれば

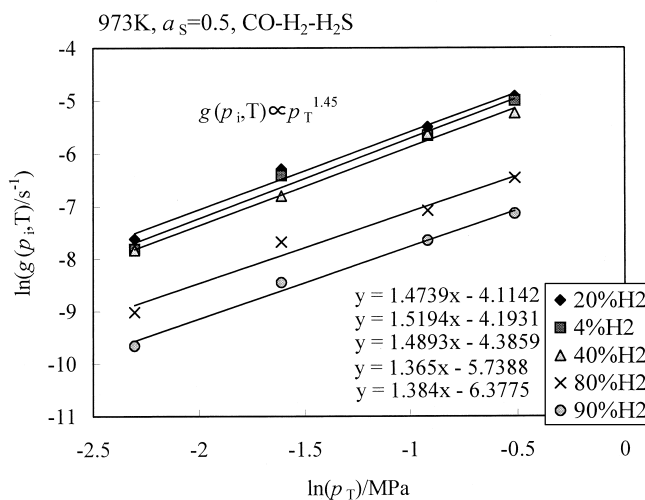


Fig. 6 Demonstration that $g(p_i, T)$ is proportional to the total pressure, p_T , to the about 1.5 power for the iron carbide formation from completely reduced iron in the fixed compositions of CO-H₂-H₂S mixtures at 700 °C in the previous studies

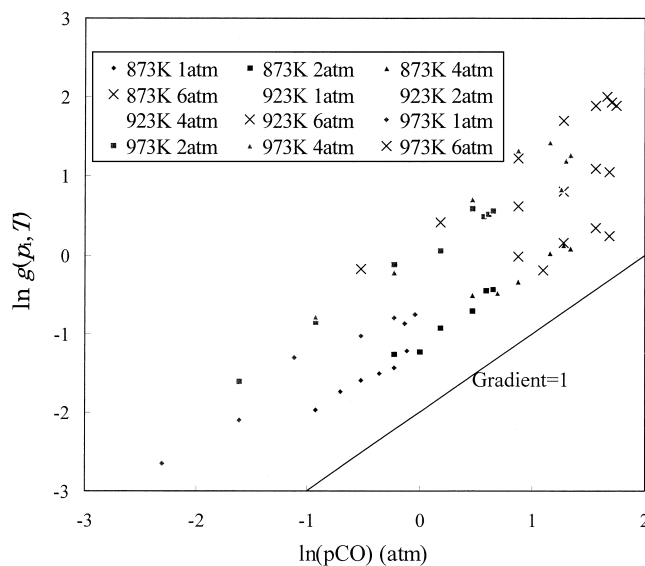


Fig. 7 Demonstration that $g(p_i, T)$ is proportional to the total pressure, p_T , to the 1.0 power for the iron carbide formation from completely reduced iron at 600 to 700 °C in the recent studies

つぎの浸炭反応機構が推定される。



(3) 式の反応機構と比べてシンプルである。

これまでに浸炭については多くの研究があるが、10ないし25 μm の非常に薄い鉄箔の浸炭速度を、電気抵抗を測定し炭素濃度と電気抵抗の関係を使って、炭素濃度の時間変化に変換する方法により研究されている¹⁷⁾。それによれば、CO-H₂混合ガス中では、やはりわれわれと同様に (5) 式の反応機構を提案している。しかし、それは $a_c = 0$ の浸炭初期の反応速度であり、硫黄も吸着していない条件である。

われわれの実験条件では、還元鉄の気孔表面に硫黄がほぼ飽和に近い表面濃度で吸着しているので、浸炭反応速度式の吸着項としては主に硫黄であると考えて硫黄活量の影響を測定し、最終的に (7) 式の数式を提出した¹⁶⁾。

$$g(p_i, T) = k_{\text{CO}}(p_{\text{CO}} - a_c p_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{pH}_2}) / (1 + K_{\text{Sas}}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

k_{CO} はCOの解離吸着反応の速度定数、 K は反応 $\text{CO} + \text{H}_2 = [\text{C}] + \text{H}_2\text{O}$ の平衡定数である。この (7) 式を (2) 式に代入した式が最終的な還元鉄からの炭化鉄生成速度式である。

炭化鉄製造の実プロセスでは、反応ガスにH₂Oが含まれるのが必定と思われる。H₂SとH₂Oが両方含まれると腐食性が強くなるが、これにさらにCO₂も含まれる条件が最も優れていると思われる。これらすべての成分を含む混合ガス中での炭化鉄生成速度式については現在研究中である。

4 鉄鉱石と炭素の混合による反応の高速化

鉄鉱石と炭素を粉状で混合して加熱する方法は、炭熱還元として知られ、多くの研究がなされてきた¹⁸⁾。最近、この原理に基づいたプロセスの開発が盛んに行われ、一部製鉄所のダスト処理に実用化されている。これらを混合して加熱したときの反応については長い間研究されて来たから、反応機構がよく分かっているかと言えば、必ずしもそうではない。

そこで、まず、鉄鉱石炭材混合ペレットの反応で、炭材として石炭チャーと黒鉛を使い、炭材の影響を調べた。その結果、炭材の影響は非常に大きく、黒鉛は還元鉄との付着力が強くて、還元鉄粒子の凝集粗大化が進行しても分離せず浸炭が進むため、1250 °Cにおいて表面部から部分溶融する。しかし、チャーは凝集粗大化の過程で分離されて、混合ペレット内部にできたボイドに集積されるため、1350 °Cになって始めて内部が部分溶融することが分かった¹⁹⁾。

つぎに、鉄鉱石炭材混合物を加熱したときの反応は複雑すぎるので詳細な反応が研究できなかったものと推測し、鉄鉱石をウスタイトまで部分還元して、還元反応をひとつにして、

反応機構の解明を試みた。まず、これまでの研究で考えられたのと同様に、すべての反応はガス相を介して起こると考えた。その上で、単一反応に分離して考えた。炭材のCO₂ガスによるガス化反応とウスタイトのCOガスによる還元反応である。つぎに、ウスタイトと炭材の混合ペレットをつくり、その反応を調べた。また、鉄鉱石と炭材を混合して加熱すると吸熱反応が起こるが、ペレット直径を3.5 mmと造粒できる最小径として、体積に対する表面積の比率を極力大きくして、等温として扱える大きさとした^{20, 21)}。

4.1 還元生成鉄による炭材のガス化反応の促進²⁰⁾

酸化鉄粒子と炭材粒子中の炭素が直接接触しているの、接点の酸化鉄が直接反応で優先的に還元され、金属鉄粒子と炭素粒子の接触となり、多量の鉄の触媒作用によってガス化反応が促進されるのではないかと考えた。はじめ、鉄鉱石と炭材の混合ペレットをつくり、過去の研究から炭素がH₂Oとも反応しないと考えるより700℃においてH₂で完全に還元し、還元鉄と炭材の混合ペレットとし、N₂ガス流れ中で850℃以上に昇温して、金属鉄安定組成範囲のCO-CO₂混合ガス中で炭素のガス化速度を測定した。以降、700℃での還元時間の短縮のため、電解鉄粉と炭材粉の混合ペレットで実験を行った。

このガス化速度の測定では、まず測定結果のばらつきに苦労した。密度の極端に異なる2種類の粒子の混合は難しい。乾燥状態、湿潤状態で十分に混合したうえで、実験終了後のペレット中残留炭素量の分析を一つ一つ実施して、信頼性、再現性を向上させた。つぎに、ペレット中のガス拡散抵抗の分離に苦心した。まず、最小直径を3.5 mmとしたうえで3水準のペレット直径でガス化速度を測定した。直径が小さくなるとともに速度は速くなることを確認したが、定量化につまずいた。幸い、電解鉄粉と石炭チャー混合ペレットのガス化率曲線は、時間とともに速度が遅くなる単純なタイプであった。積分一次反応速度式 $-\ln(1-f) = k't$ が、1000℃のガス化率曲線に非常によく適用できた。温度が低くなると、途中から低速度側にずれて来るのであるが、ガス組成と温度だけの関数でなくペレット直径にも依存する見掛けのガス化速度 k' がこのようにして得られた。つぎに、直線関係で直径ゼロに外挿して、直径に依存しないガス化速度を求めた。触媒有効係数 η の考え方を導入し、 η とThiele modulus $\phi = mR(k_v/D_e)^{1/2}$ の関係を利用した。しかし、その関係式が非常に複雑で外挿できないでいたが、(9)式の近似式を使い初めて対 R^2 の関係を $R^2=0$ に外挿することにより、直径ゼロでのガス化反応速度、すなわち真のガス化反応速度 k を求めることができた。 m は化学反応速度式と反応ガスの表面濃度で決まる定数、 R はペレット半径、 k_v は体積反応速度定数、

D_e は有効拡散係数である。

$$\eta = 1 / (1 + \phi^2)^{1/2} \dots\dots\dots (9)$$

さらに、 k を p_{CO} 、 p_{CO_2} の関数で表す速度式と速度定数の決定でまた停まった。従来から使われて来た速度式では、800℃あたりの低温では、CO₂%が平衡値以下であっても、さらに減少するという逆方向に変化して矛盾である。そこで、(10)式の平衡関係と矛盾を生じない速度式を用いた。

$$k = k_0 (p_{CO_2} - p_{CO}^2/K_B) / (1 + k_1 p_{CO} + k_2 p_{CO_2}) \dots\dots (10)$$

(10)式によって速度定数 k_0 、 k_1 、 k_2 を求める際に単純にAシリーズの反応ガス

$$p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm} \dots\dots\dots (11)$$

の条件で3つ以上の組成で k を求めればよいと考えていたが、また上手く求められなかった。結局、(10)式と(11)式の階数2の連立一次方程式で3変数の値を求めることは無理なことが分かった。そこで、Bシリーズのガス組成

$$p_{CO}/p_{CO_2} = 4, p_{CO} + p_{CO_2} + p_{N_2} = 1 \text{ atm} \dots\dots\dots (12)$$

の条件での測定も行って、3つの速度定数の値が決定できた。

4.2 ウスタイト炭材混合加熱時の反応²¹⁾

4.1節で述べたように炭素のガス化速度式の速度定数を決定した。ウスタイトと炭材混合加熱時の反応速度を考えるには、粉状ウスタイトのCO-CO₂混合ガスによる還元速度定数を決定する必要がある。そこで、1000、1100、1200℃で5、12、20%CO₂-CO混合ガスで還元曲線を求め、その初期速度を中間モデルの初期速度式に等置して、一次可逆反応の速度定数 k_c と有効拡散係数 D_e の関係を決め、自由度1の条件で k_c を振ってグレインモデルにより、実験結果へのフィッティングにより両係数を決定した。

これで準備万端であると考えた。ウスタイト炭材の混合ペレットをCO-CO₂混合ガス流中で反応させ、その重量減少率曲線を得た。つぎに、グレインモデルによりペレット内の間接反応速度を計算し、それから計算重量減少率曲線を得て、Fig. 8に示すように実験のそれと比較した。この結果を見れば分かるように、実験値の方がはるかに速いのである。この時点ではじめて、Fig. 9のような、ウスタイト炭材混合ペレット中の反応の分類が頭に浮かんだ。そこで初めて、直接反応が大きく貢献しているのではないかと考えた。

ウスタイト炭材混合ペレットの真空中加熱による重量の時間変化を測定した。始めは、天秤ビームの試料側支点から垂直下方に伸びた吊り線と試料ペレットを収容した垂直反応管の下端に真空ポンプを接続して、真空中に引いた。しかし、この構成では反応によって見掛け上重量が増加した。そこで、水平円筒状の天秤室の一端から水平横方向に真空ポンプを接続し、試料反応管は下端封じの石英管とすることにより、真

空中での重量測定に成功した。しかし、この構成でも初期にガスが発生する期間は、試料部上方へのガス流れにより、見掛け上過度の重量減少が観察された。ウスタイトコークス混合ペレットの重量減少率曲線をFig. 10に示す。被還元酸素と炭素が両方なくなって $f_i=1$ であるが、その少し手前で終了するので、炭素が少量残留する。この結果から見ると、直接反応が非常に速いこと、温度依存性が大きく1150℃を超えると特に速いことが分かる。

このウスタイト炭材混合ペレットのCO-CO₂混合ガス中の測定結果、真空中直接反応の測定結果、間接反応の計算結果の3つを比較すると、やはり直接反応の寄与が大きいことが分かる。ただし、1100℃以上の高温で、直接反応はその

まま実験結果を使い、間接反応は計算すると、ウスタイトコークス混合ペレットで実験結果より顕著に速い結果も発生した。

5 まとめ

筆者のこれまでの研究生活を振り返ってみて、研究に対してつぎのような考えを持っています。まずしっかりとした目的を持った研究課題を設定することが大事であると思っています。つぎに、その課題を解決するための困難への挑戦と、その困難との悪戦苦闘によるその解決の連続であると思います。非常に面白いが、反面非常にエネルギーを要する仕事だと思います。以上、筆者が遭遇した問題の一部を書かせていただきました。

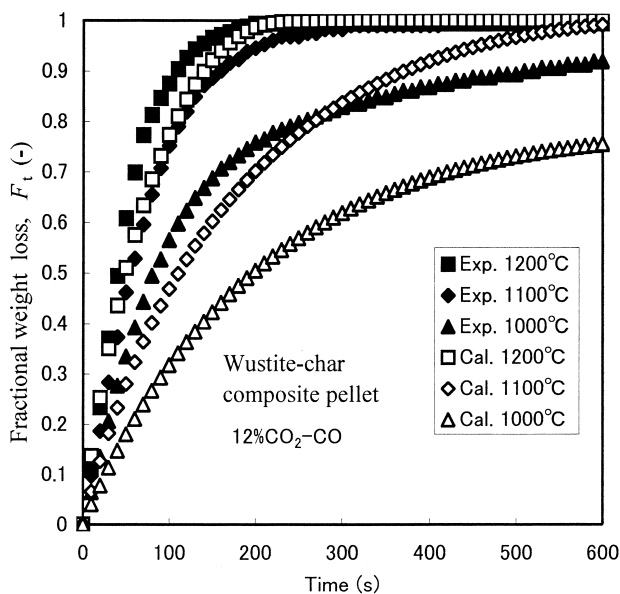


Fig. 8 Comparison of the experimental weight loss curves with the calculated ones taking account of the indirect reactions

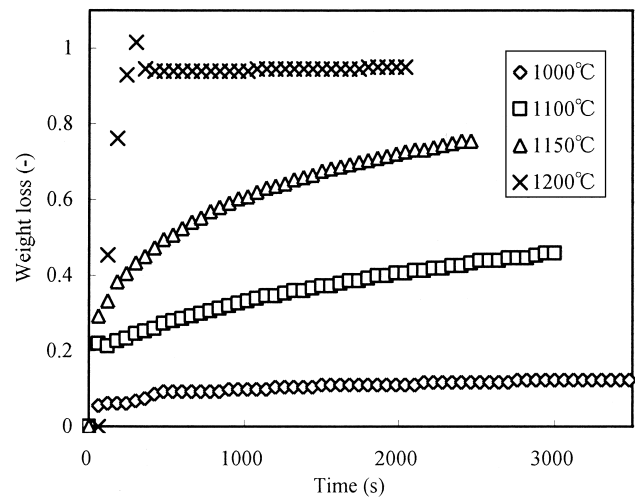


Fig. 10 Weight loss curves of wustite-coke composite pellets heated in vacuum at the high temperatures

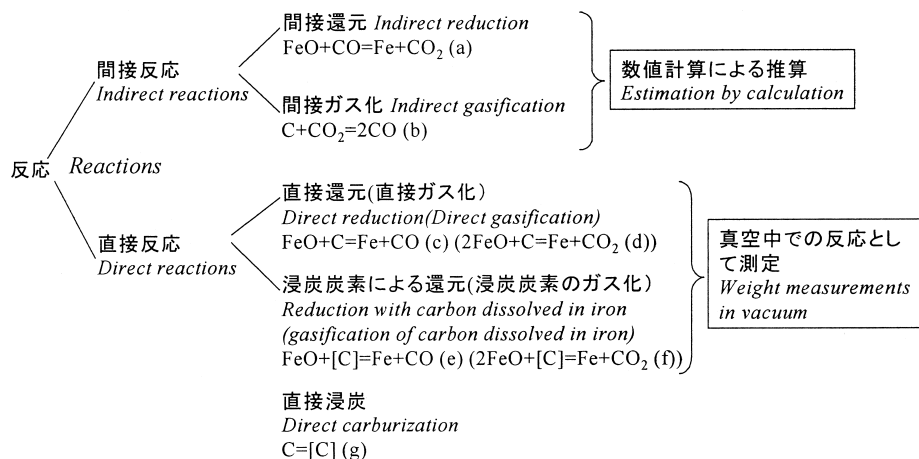


Fig. 9 Classification of the reactions in wustite-carbon composite pellets heated at elevated temperatures

参考文献

- 1) L. von Bogdandy and H.-J. Engell : Die Reduktion der Eisenerze, Springer-Verlag, Berlin /Heidelberg, and Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf, 1966. ; Translated in English, The Reduction of Iron Ores, (Scientific Basis and Technology), 1971. ; Translated in Japanese, 鉄鉱石の還元, 養賢堂, (1979)
- 2) H.J. Grabke, E.M. Petersen and S.R. Srinivasan : Surf. Sci., 67 (1977), 501.
- 3) H.J. Grabke and G. Tauber : Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), 215.
- 4) W.C. Mackrodt : J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989), 1576.
- 5) K. Goto and N. Sakakibara : Microbeam Analysis, 2 (1993), 123.
- 6) Y. Iguchi, K. Goto and S. Hayashi : Metall. Trans. B, 25B (1994), 405.
- 7) Y. Iguchi, Y. Ueda and S. Hayashi : Metall. Trans. B, 25B (1994), 741.
- 8) Y. Iguchi, Y. Ueda, K. Goto and S. Hayashi : Oxidation of Metals, 42 (1994), 103.
- 9) S. Hayashi and Y. Iguchi : ISIJ Int., 29 (1989), 596.
- 10) Y. Iguchi and S. Hayashi : Tetsu-to-Hagané, 79 (1993), 431.
- 11) H. Nakagawa, T. Murayama and Y. Ono : Tetsu-to-Hagané, 82 (1996), 261.
- 12) S. Hayashi and Y. Iguchi : ISIJ, Int., 37 (1997), 16.
- 13) S. Sawai, Y. Iguchi and S. Hayashi : Tetsu-to-Hagané, 84 (1998), 844.
- 14) Y. Iguchi, S. Sawai and K. Ohiwa : Metall. Mat. Trans., 32B (2001), 1161.
- 15) K. Horii, Y. Iguchi, S. Hayashi and T. Moriya : Tetsu-to-Hagané, 89 (2003), No10 (印刷中)
- 16) Y. Iguchi, K. Horii and T. Shibata : ISIJ Int., preparing for submission.
- 17) S.R. Shatynski and H.J. Grabke : Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978), 129.
- 18) 酸化鉄の炭素還元の基礎と応用, 日本鉄鋼協会還元反応研究グループ編, 日本鉄鋼協会高温プロセス部会, (2000)
- 19) F. Meng, Y. Iguchi and I. Kojima : Tetsu-to-Hagané, 87 (2001), 585.
- 20) F. Meng, Y. Iguchi and S. Hayashi : Tetsu-to-Hagané, 88 (2002), 479.
- 21) F. Meng, M. Hiura and Y. Iguchi : Tetsu-to-Hagané, 89 (2003), 229.

(2003年5月2日受付)